



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0130075
(43) 공개일자 2024년08월28일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 10/00 (2006.01) C03C 21/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C03C 10/0018 (2013.01)
C03C 21/002 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7016779
- (22) 출원일자(국제) 2022년11월07일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년05월21일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/041285
- (87) 국제공개번호 WO 2023/127306
국제공개일자 2023년07월06일
- (30) 우선권주장
JP-P-2021-211978 2021년12월27일 일본(JP)
JP-P-2022-104687 2022년06월29일 일본(JP)

- (71) 출원인
니폰 덴키 가라스 가부시카이가이사
일본 시가켄 오즈시 세이란 2쵸메 7반 1코
- (72) 발명자
아라이 사토시
일본 5208639 시가 오즈-시 세이란 2-쵸메 7-1 니
폰 덴키 가라스 가부시카이가이사 (내)
- (74) 대리인
특허법인(유)남아이피그룹

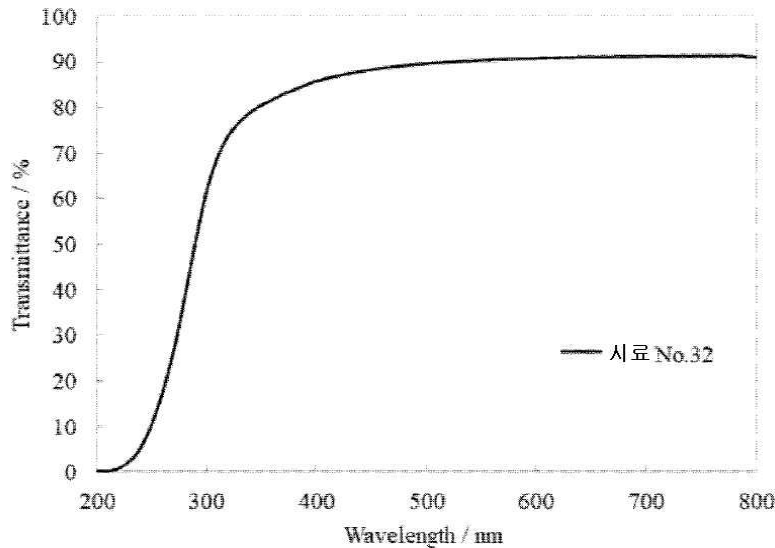
전체 청구항 수 : 총 28 항

(54) 발명의 명칭 결정화 유리 및 결정성 유리

(57) 요약

리튬 성분을 다량으로 포함하지 않더라도, 이온 교환 성능이 우수한 동시에, 투명성이 우수한 결정화 유리 및 결정성 유리를 제공한다. 본 발명의 결정화 유리는, 조성으로서, mol%로, SiO₂ 30~70%, Al₂O₃ 1~20%, Na₂O 3~45%, P₂O₅ 0~10%, ZrO₂ 0~10%, MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO 0~20%를 함유하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

조성으로서, mol%로, SiO₂ 30~70%, Al₂O₃ 1~20%, Na₂O 3~45%, P₂O₅ 0~10%, ZrO₂ 0~10%, MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO 0~20%를 함유하는 결정화 유리.

청구항 2

제1항에 있어서,

Si, Al, Na 및 O를 포함하는 결정이 석출되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 결정화 유리.

청구항 3

제2항에 있어서,

Si, Al, Na 및 O를 포함하는 결정의 평균 결정자 사이즈가 1 μ m 이하인 것을 특징으로 하는 결정화 유리.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

결정화도가 1~95%인 것을 특징으로 하는 결정화 유리.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

Na₄Al₂Si₂O₉, Na₆Al₄Si₄O₁₇, Na₈Al₄Si₄O₁₈ 중, 적어도 1종 이상의 결정이 석출되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 결정화 유리.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

mol%비(比) Al₂O₃/SiO₂가 0.01~0.5인 것을 특징으로 하는 결정화 유리.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

mol%비 Al₂O₃/Na₂O가 0.01~0.7인 것을 특징으로 하는 결정화 유리.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

mol%비 Na₂O/SiO₂가 0.1~1인 것을 특징으로 하는 결정화 유리.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서,

P₂O₅의 함유량이 0.1~10mol%인 것을 특징으로 하는 결정화 유리.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서,

ZrO₂의 함유량이 0.1~10mol%인 것을 특징으로 하는 결정화 유리.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서,

CaO의 함유량이 0~5mol%인 것을 특징으로 하는 결정화 유리.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서,

Fe₂O₃의 함유량이 0~0.5mol%, TiO₂의 함유량이 0~0.5mol%인 것을 특징으로 하는 결정화 유리.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서,

실질적으로 As₂O₃, PbO를 함유하지 않는 것을 특징으로 하는 결정화 유리.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서,

표면에 이온 교환에 의한 압축 응력층이 형성되어 있지 않고, 흠집을 부여(加傷)하였을 때의 흠집 깊이가 200 μm 이하가 되는 것을 특징으로 하는 결정화 유리.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서,

표면에 이온 교환에 의한 압축 응력층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 결정화 유리.

청구항 16

제15항에 있어서,

표면의 압축 응력값이 적어도 100MPa 이상인 것을 특징으로 하는 결정화 유리.

청구항 17

제15항에 있어서,

응력 깊이가 20 μm 이상인 것을 특징으로 하는 결정화 유리.

청구항 18

제15항에 있어서,

∫CT/t가 20MPa 이상인 것을 특징으로 하는 결정화 유리.

청구항 19

제1항 또는 제2항에 있어서,

낙하 시험 후의 파편 수가 1000mm²당 200개 이하인 것을 특징으로 하는 결정화 유리.

청구항 20

제1항 또는 제2항에 있어서,

영률이 50MPa 이상인 것을 특징으로 하는 결정화 유리.

청구항 21

제1항 또는 제2항에 있어서,

파괴 인성이 $1.0\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 미만인 것을 특징으로 하는 결정화 유리.

청구항 22

제1항 또는 제2항에 있어서,

두께 0.7mm에 있어서의 파장 380~780nm의 가시광 투과율이 50% 이상인 것을 특징으로 하는 결정화 유리.

청구항 23

제1항 또는 제2항에 있어서,

30~300℃에 있어서의 선 열팽창 계수가 $0 \times 10^{-7} \sim 150 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는 결정화 유리.

청구항 24

제1항 또는 제2항에 있어서,

커버 유리로 사용하는 것을 특징으로 하는 결정화 유리.

청구항 25

조성으로서, mol%로, SiO_2 30~70%, Al_2O_3 1~20%, Na_2O 3~45%, P_2O_5 0.1~10%, ZrO_2 0.1~10%, CaO 0~1%, $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}+\text{ZnO}$ 0~20%를 함유하며, mol%비 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 가 0.1~0.3, mol%비 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ 가 0.2~0.48이고, Si, Al, Na, O를 포함하는 결정이 석출되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 결정화 유리.

청구항 26

조성으로서, mol%로, SiO_2 30~70%, Al_2O_3 1~20%, Na_2O 3~45%, P_2O_5 0.8~10%, ZrO_2 0.1~10%, $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}+\text{ZnO}$ 0~20%, CaO 0~1%를 함유하며, mol%비 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 가 0.1~0.3, mol%비 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ 가 0.2~0.48, mol%비 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 가 0.4~0.7인 것을 특징으로 하는 결정성 유리.

청구항 27

제26항에 있어서,

열처리에 의해, Si, Al, Na, O를 포함하는 결정이 석출되는 것을 특징으로 하는 결정성 유리.

청구항 28

제26항 또는 제27항에 있어서,

이온 교환 처리에 제공되는 것을 특징으로 하는 결정성 유리.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 결정화 유리 및 결정성 유리에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 휴대 전화, 디지털 카메라, PDA(휴대 단말) 등은, 점점 더 보급되는 경향이 있다. 이들 용도로는, 터치 패널 디스플레이를 보호하기 위해, 커버 유리가 사용되고 있다(특허문헌 1 참조).

[0003] 커버 유리에 요구되는 특성으로서, (1) 높은 기계적 강도, (2) 높은 내흔집성(耐傷性), (3) 경량, (4) 저비용을 들 수 있다.

[0004] [0004] 최근, 커버 유리로 결정화 유리를 사용하는 것이 검토되고 있고, 특허문헌 2에는, 커버 유리 중에 페달라이트 결정 및 리튬 실리케이트 결정을 석출시킴으로써, 파괴 인성을 개선하는 기술이 개시되어 있다. 특허문헌 3에는, 주결정(主結晶)으로서 카네기아이트를 석출시켜, 기계적 강도를 높이는 기술이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) [0005] 1. 일본 특허공개공보 제2006-083045호
- (특허문헌 0002) 2. 일본 특허공보 제6663532호
- (특허문헌 0003) 3. 일본 특허공개공보 S59-223249호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] [0006] 결정화 유리를 커버 유리로 채용하는 경우, (5) 투명성이 더욱 요구된다. 또한 (6) 스마트폰의 용도로는, 커버 유리의 박형화와 낙하 충격에 대한 내구성이 중요시된다.
- [0007] [0007] 커버 유리의 기계적 강도를 높이는 방법으로서, 표면에 압축 응력층을 형성하며, 또한 그 압축 응력값을 크게 하는 것이 유효하다. 또한, 낙하 충격에 대한 내구성을 높이는 방법으로서, 압축 응력층의 응력 깊이를 크게 하는 것이 유효하다.
- [0008] [0008] 그러나, 종래의 결정화 유리에 대해, 압축 응력층의 응력 깊이를 증가시키려고 하면, 이온 교환 시간이 극단적으로 길어질 뿐만 아니라, 표면의 압축 응력값이 저하되어 버린다는 문제가 있었다.
- [0009] [0009] 또한, 특허문헌 2에서 개시되어 있는 페달라이트 결정 및 리튬 실리케이트 결정은, 리튬을 포함하는 결정이다. 리튬은 희소한 자원인 동시에, 최근 리튬 이온 전지의 수요가 증가되어, 원료의 공급이 불안정해지는 것이 우려되고 있다. 나아가, 유리 중의 리튬 이온과 용융염 중의 나트륨 이온을 교환하는 이온 교환 처리는, 유리 중의 나트륨 이온과 용융염 중의 칼륨 이온의 이온 교환에 비해, 응력 깊이가 증대되지만, 표면의 압축 응력값이 작아지기 쉽다.
- [0010] [0010] 결정화 유리를 커버 유리로 채용하는 경우에는, 커버 유리의 투명성도 중요해진다. 특허문헌 3에 기재된 결정화 유리는, 불투명해지는 경우가 많고, 특히 네펠린이 석출되는 경우에 불투명해지기 쉽다.
- [0011] [0011] 본 발명의 목적은, 리튬 성분을 다량으로 포함하지 않더라도, 이온 교환 성능이 우수한 동시에, 투명성이 우수한 결정화 유리 및 결정성 유리를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] [0012] 본 발명자는, 다양한 검토를 실시한 결과, 결정화 유리의 유리 조성을 엄밀하게 규제함으로써, 상기 기술적 과제를 해결할 수 있음을 발견하고, 본 발명(제1~28 발명)으로서 제안하는 바이다. 즉, 제1 발명에 따른 결정화 유리는, 조성으로서, mol%로, SiO₂ 30~70%, Al₂O₃ 1~20%, Na₂O 3~45%, P₂O₅ 0~10%, ZrO₂ 0~10%, MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO 0~20%를 함유하는 것을 특징으로 한다. 여기서, 「MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO」는, MgO, CaO, SrO, BaO 및 ZnO의 합계량(合量)을 가리킨다.
- [0013] [0013] 또한, 제2 발명에 따른 결정화 유리는, 제1 발명에 있어서, Si, Al, Na, O를 포함하는 결정이 석출되어 이루어지는 것이 바람직하고, Si, Al, Na, O를 포함하는 결정은 주결정인 것이 바람직하다. 「주결정」은, X선 회절 장치(예컨대, Rigaku Corporation에서 제조한 전자동 다목적 수평형 X선 회절 장치 Smart Lab)를 이용하여 평가할 수 있다. 상기 장치를 이용하는 경우, 스캔 모드는 2θ/θ 측정, 스캔 타입은 연속 스캔, 산란 및 발산 슬릿 폭은 1°, 수광 슬릿 폭은 0.2°, 측정 범위는 10~60°, 측정 스텝은 0.1°, 스캔 속도는 5°/분으로 하고, 동(同) 기종 패키지에 탑재된 해석 소프트웨어를 이용하여 석출 결정의 평가를 행할 수 있다.
- [0014] [0014] 또한, 제3 발명에 따른 결정화 유리는, 제2 발명에 있어서, Si, Al, Na, O를 포함하는 결정의 평균 결정자 사이즈가 1μm 이하인 것이 바람직하다. 여기서, 「평균 결정자 사이즈」는, 디바이 세러(Debye-

Sherrer)법에 근거하여, X선 회절 피크를 이용하여 산출할 수 있다.

- [0015] [0015] 또한, 제4 발명에 따른 결정화 유리는, 제1~3 발명 중 어느 하나에 있어서, 결정화도가 1-95%인 것이 바람직하다. 여기서, 「결정화도」는, X선 회절 프로파일에 근거하여, (결정의 X선 회절 피크의 적분 강도)/(계측된 X선 회절의 전체 적분 강도)×100[%]에 의해 산출할 수 있다.
- [0016] [0016] 또한, 제5 발명에 따른 결정화 유리는, 제1~4 발명 중 어느 하나에 있어서, $\text{Na}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$, $\text{Na}_6\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{17}$, $\text{Na}_8\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{18}$ 중, 적어도 1종 이상의 결정이 석출되어 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0017] [0017] 또한, 제6 발명에 따른 결정화 유리는, 제1~5 발명 중 어느 하나에 있어서, mol%비(比) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 가 0.1~0.5인 것이 바람직하다. 여기서, 「 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 」는, Al_2O_3 의 함유량을 SiO_2 의 함유량으로 나눈 값을 가리킨다.
- [0018] [0018] 또한, 제7 발명에 따른 결정화 유리는, 제1~6 발명 중 어느 하나에 있어서, mol%비 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ 가 0.01~0.7인 것이 바람직하다. 여기서, 「 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ 」는, Al_2O_3 의 함유량을 Na_2O 의 함유량으로 나눈 값을 가리킨다.
- [0019] [0019] 또한, 제8 발명에 따른 결정화 유리는, 제1~7 발명 중 어느 하나에 있어서, mol%비 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 가 0.1~1인 것이 바람직하다. 여기서, 「 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 」는, Na_2O 의 함유량을 SiO_2 의 함유량으로 나눈 값을 가리킨다.
- [0020] [0020] 또한, 제9 발명에 따른 결정화 유리는, 제1~8 발명 중 어느 하나에 있어서, P_2O_5 의 함유량이 0.1~10mol%인 것이 바람직하다.
- [0021] [0021] 또한, 제10 발명에 따른 결정화 유리는, 제1~9 발명 중 어느 하나에 있어서, ZrO_2 의 함유량이 0.1~10mol%인 것이 바람직하다.
- [0022] [0022] 또한, 제11 발명에 따른 결정화 유리는, 제1~10 발명 중 어느 하나에 있어서, CaO의 함유량이 0~5mol%인 것이 바람직하다.
- [0023] [0023] 또한, 제12 발명에 따른 결정화 유리는, 제1~11 발명 중 어느 하나에 있어서, Fe_2O_3 의 함유량이 0~0.5mol%, TiO_2 의 함유량이 0~0.5mol%인 것이 바람직하다.
- [0024] [0024] 또한, 제13 발명에 따른 결정화 유리는, 제1~12 발명 중 어느 하나에 있어서, 실질적으로 As_2O_3 , PbO를 함유하지 않는 것이 바람직하다. 여기서, 「실질적으로 함유하지 않는다」란, 의도적으로 유리에 첨가하지 않는다는 의미이며, 불가피적 불순물까지 완전히 배제하는 것은 아니다. 구체적으로는, 명시된 성분의 함유량이 각각 0.01mol% 미만임을 의미한다.
- [0025] [0025] 또한, 제14 발명에 따른 결정화 유리는, 제1~13 발명 중 어느 하나에 있어서, 표면에 이온 교환에 의한 압축 응력층이 형성되어 있지 않고, 흠집을 부여(加傷)하였을 때의 흠집 깊이가 200 μm 이하가 되는 것이 바람직하다. 여기서, 「흠집 깊이」란, 화장암의 정반(定盤) 상에 시료를 재치(載置; 올려놓음)하고, 그 시료에 180번 연마지를 100N의 하중으로 눌러, 흠집을 낸다. 3점 굽힘 시험을 행하여 분할절단(割斷)한 시료의 단면(斷面)을 미분 간섭 현미경으로 관찰하고, 반원 형상의 압흔(median crack)의 유리 표면으로부터의 깊이를 의미한다.
- [0026] [0026] 또한, 제15 발명에 따른 결정화 유리는, 제1~14 발명 중 어느 하나에 있어서, 표면에 이온 교환에 의한 압축 응력층이 형성되어 있는 것이 바람직하다.
- [0027] [0027] 또한, 제16 발명에 따른 결정화 유리는, 제15 발명에 있어서, 표면의 압축 응력값이 적어도 100MPa 이상인 것이 바람직하다. 또한, 「압축 응력값」과 「응력 깊이(DOC)」는, 예컨대, Orihara Manufacturing Co., LTD.의 산란광 광탄성 응력계 SLP-1000 또는 표면 응력계 FSM-6000LE에 의해 측정할 수 있다.
- [0028] [0028] 또한, 제17 발명에 따른 결정화 유리는, 제15 또는 제16 발명에 있어서, 응력 깊이(DOC)가 20 μm 이상인 것이 바람직하다.
- [0029] [0029] 또한, 제18 발명에 따른 결정화 유리는, 제15~17 발명 중 어느 하나에 있어서, $\int \text{CT}/t$ 가 20MPa 이상인 것이 바람직하다. 여기서, 「 $\int \text{CT}/t$ 」는, 산란광 광탄성 응력계(예컨대 Orihara Manufacturing Co., LTD.의

산란광 광탄성 응력계 SLP-1000)에 의해 얻어진 압축 응력의 깊이 방향의 프로파일에 대해, 유리 표면으로부터 두께의 절반의 깊이까지의 응력을 적분한 값을 의미한다.

- [0030] [0030] 또한, 제19 발명에 따른 결정화 유리는, 제1~18 발명 중 어느 하나에 있어서, 낙하 시험 후의 파편 수가 1000mm²당 200개 이하인 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서 「낙하 시험 후의 파편 수」는, 화강암의 정반 상의 시료를 채치하고, 그 시료에 선단에 비커스 압자를 부착한 53g의 추를 10mm의 높이에서 수직으로 떨어뜨리는 낙하 시험을 행한 후, 지연 파괴가 발생하였을 때의 파편의 수를 의미한다.
- [0031] [0031] 또한, 제20 발명에 따른 결정화 유리는, 제1~19 발명 중 어느 하나에 있어서, 영률이 50MPa 이상인 것이 바람직하다.
- [0032] [0032] 또한, 제21 발명에 따른 결정화 유리는, 제1~20 발명 중 어느 하나에 있어서, 파괴 인성이 1.0MPa · m^{1/2} 미만인 것이 바람직하다.
- [0033] [0033] 또한, 제22 발명에 따른 결정화 유리는, 제1~21 발명 중 어느 하나에 있어서, 두께 0.7mm에 있어서의 파장 380~780nm의 가시광 투과율이 50% 이상인 것이 바람직하다. 또한, 「가시광 투과율」은, 분광 광도계(예컨대 Shimadzu Corporation에서 제조한 UV-3100)를 이용하여, 두께 방향의 직선 투과율을 측정하는 것이다.
- [0034] [0034] 또한, 제23 발명에 따른 결정화 유리는, 제1~22 발명 중 어느 하나에 있어서, 30~300℃에 있어서의 선 열팽창 계수가 $0 \times 10^{-7} \sim 150 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 인 것이 바람직하다.
- [0035] [0035] 또한, 제24 발명에 따른 결정화 유리는, 제1~23 발명 중 어느 하나에 있어서, 커버 유리로 사용하는 것이 바람직하다.
- [0036] [0036] 제25 발명에 따른 결정화 유리는, 조성으로서, mol%로, SiO₂ 30~70%, Al₂O₃ 1~20%, Na₂O 3~45%, P₂O₅ 0.1~10%, ZrO₂ 0.1~10%, CaO 0~1%, MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO 0~20%를 함유하며, mol%비 Al₂O₃/SiO₂가 0.1~0.3, mol%비 Al₂O₃/Na₂O가 0.2~0.48이고, Si, Al, Na, O를 포함하는 결정이 석출되어 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0037] [0037] 제26 발명에 따른 결정성 유리는, 조성으로서, mol%로, SiO₂ 30~70%, Al₂O₃ 1~20%, Na₂O 3~45%, P₂O₅ 0.8~10%, ZrO₂ 0.1~10%, MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO 0~20%, CaO 0~1%를 함유하며, mol%비 Al₂O₃/SiO₂가 0.1~0.3, mol%비 Al₂O₃/Na₂O가 0.2~0.48, mol%비 Na₂O/SiO₂가 0.4~0.7인 것을 특징으로 한다.
- [0038] [0038] 또한, 제27 발명에 따른 결정성 유리는, 제26 발명에 있어서, 열처리에 의해(보다 특징적으로는 소성 처리에 의해), Si, Al, Na, O를 포함하는 결정이 석출되는 것이 바람직하다.
- [0039] [0039] 또한, 제28 발명에 따른 결정성 유리는, 제26 또는 제27 발명에 있어서, 이온 교환 처리에 제공되는 것이 바람직하다.

도면의 간단한 설명

- [0040] [0040] 도 1은, 실시예 1의 시료 No.32의 두께 0.7mm에 있어서의 파장 200~800nm의 투과율 곡선이다.
 도 2는, 실시예 2의 시료 No.32(결정화 공정을 거치고 있지만, 이온 교환 처리를 행하고 있지 않은 것)와 종래의 화학 강화 유리의 흡집을 부여하였을 때의 흡집 깊이를 비교한 데이터이다.
 도 3은, 실시예 2의 시료 A-D의 압축 응력값(CS)과 응력 깊이(DOC)의 관계를 나타낸 데이터이다.
 도 4는, 실시예 3의 시료 No.32의 XRD 곡선을 나타내는 데이터이다.
 도 5는, 실시예 3의 시료 E-I의 압축 응력값(CS)과 응력 깊이(DOC)의 관계를 나타낸 데이터이다.
 도 6은, 실시예 3의 시료 F~J 및 비교예 L의 파편 수와 JCT/t의 관계를 나타낸 데이터이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] [0041] 본 발명의 결정화 유리(결정성 유리)는, 조성으로서, mol%로, SiO₂ 30~70%, Al₂O₃ 1~20%, Na₂O 3~45%, P₂O₅ 0~10%, ZrO₂ 0~10%, MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO 0~20%를 함유하는 것을 특징으로 한다. 상기와 같이 조성을 한정하는 이유를 이하에 설명한다. 또한, 각 성분의 함유량의 설명에 있어서, 특별히 언급이 없는 한, 「%」는

mol%를 의미한다.

- [0042] [0042] SiO₂는 유리의 골격을 형성하는 성분이다. SiO₂의 함유량은, 바람직하게는 30~70%, 35~65%, 37~60%, 39~58%, 특히 40~55%이다. SiO₂의 함유량이 너무 적으면, 내후성이 현저히 저하되는 경향이 있다. 한편, SiO₂의 함유량이 너무 많으면, 용융성이 저하되기 쉬워진다.
- [0043] [0043] Al₂O₃은, 이온 교환 성능을 높이는 성분인 동시에, 원하는 결정을 석출시키기 위해 필요한 성분이다. Al₂O₃의 함유량은, 바람직하게는 1~20%, 2~18%, 3~16%, 4~14%, 5~12%, 특히 6~11%이다. Al₂O₃의 함유량이 너무 적으면, 원하는 결정이 석출되기 어려워진다. 한편, Al₂O₃의 함유량이 너무 많으면, 용융성이 저하되기 쉬워진다.
- [0044] [0044] Na, Al, Si, O를 포함하는 결정을 석출시키기 위해서는, 결정을 구성하는 성분의 함유 비율을 제어하는 것이 바람직하다. mol%비 Al₂O₃/SiO₂는, 바람직하게는 0.01~0.5, 0.05~0.4, 0.1~0.3, 0.11~0.29, 0.12~0.28, 0.13~0.27, 0.14~0.26, 특히 0.15~0.25이다. mol%비 Al₂O₃/SiO₂가 상기 범위 밖이 되면, Na, Al, Si, O를 포함하는 결정이 석출되기 어려워지는 동시에, 이종 결정의 석출에 의해 결정화 유리가 백탁(白濁)될 우려가 있다.
- [0045] [0045] Na₂O는, 고온 점도를 저하시켜, 용융성을 높이는 성분이다. 또한 이온 교환 처리에 관여하는 성분인 동시에, 원하는 결정을 석출시키기 위해 필요한 성분이다. Na₂O의 함유량은, 바람직하게는 3~45%, 5~40%, 10~38%, 15~35%, 18~33%, 특히 20~30%이다. Na₂O의 함유량이 너무 적으면, 이온 교환 성능이 저하되기 쉬워지는 동시에, 원하는 결정이 석출되기 어려워진다. 한편, Na₂O의 함유량이 너무 많으면, 고온 점도가 너무 저하되어, 결정화를 위한 열처리에 의해 유리가 연화 변형되어 버릴 우려가 있다.
- [0046] [0046] Na, Al, Si, O를 포함하는 결정을 석출시키기 위해서는, 결정을 구성하는 성분의 함유 비율을 제어하는 것이 바람직하다. mol%비 Na₂O/SiO₂는, 바람직하게는 0.1~1, 0.2~0.9, 0.3~0.8, 0.4~0.7, 0.41~0.69, 0.42~0.68, 0.43~0.67, 0.44~0.66, 0.45~0.65, 0.46~0.64, 0.47~0.63, 0.48~0.62, 0.49~0.61, 특히 0.5~0.6이다. mol%비 Na₂O/SiO₂가 너무 작으면, Na, Al, Si, O를 포함하는 결정이 석출되기 어려워질 뿐만 아니라, 고온 점도가 높아져, 용융이 곤란해진다. 한편, mol%비 Na₂O/SiO₂가 너무 크면, Na, Al, Si, O를 포함하는 결정이 석출되기 어려워질 뿐만 아니라, 고온 점도가 낮아져, 결정화 위한 열처리에 의해 유리가 연화 변형되기 쉬워진다.
- [0047] [0047] Na, Al, Si, O를 포함하는 결정을 석출시키기 위해서는, 결정을 구성하는 성분의 함유 비율을 제어하는 것이 바람직하다. mol%비 Al₂O₃/Na₂O는, 바람직하게는 0.01~0.7, 0.05~0.6, 0.1~0.5, 0.2~0.48, 0.21~0.45, 0.22~0.44, 0.23~0.43, 0.24~0.42, 0.25~0.41, 특히 0.26~0.4이다. mol%비 Al₂O₃/Na₂O가 상기 범위 밖이 되면, Na, Al, Si, O를 포함하는 결정이 석출되기 어려워지는 동시에, 이종 결정의 석출에 의해 결정화 유리가 백탁될 우려가 있다.
- [0048] [0048] MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO는 용융성을 높이는 성분이다. MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO의 함유량은, 바람직하게는 0~20%, 1~18%, 2~16%, 3~14%, 4~13%, 5~12%, 특히 6~11%이다. MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO의 함유량이 너무 많으면, 조대한 결정이 석출되기 쉬워진다. 한편, MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO의 함유량이 너무 적으면, 용융 온도가 높아지기 쉽다.
- [0049] [0049] MgO는, 용융성을 높이는 성분인 동시에, 기계적 강도를 높이는 성분이기도 하다. MgO의 함유량은, 바람직하게는 0~15%, 0~10%, 0~5%, 0~4%, 0~3%, 0~2%, 특히 0~1%이다. MgO의 함유량이 너무 많으면, 조대한 결정이 석출되기 쉬워질 뿐만 아니라, 이종 결정이 석출되기 쉬워진다.
- [0050] [0050] CaO는, 용융성을 높이는 성분인 동시에, 이온 교환을 저해하기 쉬운 성분이다. CaO의 함유량은, 바람직하게는 0~5%, 0~4%, 0~3%, 0~2%, 0~1%이며, 특히 실질적으로 함유하지 않는 것이 바람직하다. CaO의 함유량이 너무 많으면, 이온 교환이 저해되기 쉬워지는 동시에, 조대 결정이 석출되기 쉬워지고, 또한 이종 결정이 석출되기 쉬워진다.
- [0051] [0051] SrO는, 용융성을 높이는 성분이다. SrO의 함유량은, 바람직하게는 0~5%, 0~4%, 0~3%, 0~2%, 특히 0~1%이다. SrO의 함유량이 너무 많으면, 조대 결정이 석출되기 쉬워지고, 또한 이종 결정이 석출되기 쉬워진다.

- [0052] [0052] BaO는, 용융성을 높이는 성분이다. BaO의 함유량은, 바람직하게는 0~5%, 0~4%, 0~3%, 0~2%, 특히 0~1%이다. BaO의 함유량이 너무 많으면, 조대 결정이 석출되기 쉬워지고, 또한 이종 결정이 석출되기 쉬워진다.
- [0053] [0053] ZnO는, 용융성을 높이는 성분인 동시에, 조대한 결정이나 이종 결정의 석출을 발생시키기 어렵게 하는 성분이다. ZnO의 함유량은, 바람직하게는 0~20%, 0~18%, 0~16%, 0~14%, 특히 0~12%이다. ZnO의 함유량이 너무 많으면, 고온 점도가 너무 저하되어, 결정화를 위한 열처리에 의해 유리가 연화 변형되어 버릴 우려가 있다. 조대한 결정이나 이종 결정의 석출을 억제하는 것을 중시하는 경우에는, ZnO를 함유시키는 것이 바람직하며, 그 경우, ZnO 함유량은, 바람직하게는 0.1~20%, 0.5~19%, 1~18%, 2~17%, 3~16%, 특히 4~15%이다.
- [0054] [0054] 상기 성분 이외에, 이하의 성분을 함유시키는 것이 가능하다.
- [0055] [0055] Li₂O는, Na₂O와 마찬가지로, 고온 점도를 저하시켜, 용융성을 높이는 성분이다. Li₂O의 함유량이 너무 많으면, 이종 결정이 석출되어, 결정화 유리의 투과율이 저하되기 쉬워진다. 따라서, Li₂O는, 실질적으로 포함하지 않는 것으로 할 수 있지만, Li₂O를 함유하는 경우, 그 함유량은, 바람직하게는 0~5%, 특히 0~1%이다.
- [0056] [0056] K₂O는, Li₂O, Na₂O와 마찬가지로 고온 점도를 저하시켜, 용융성을 높이는 성분이다. K₂O의 함유량이 너무 많으면, 결정화 유리의 주결정 이외의 결정, 즉, 이종 결정이 석출되기 쉬워져, 투과율이 저하되기 쉬워진다. 또한, K₂O를 첨가하면, 이온 교환 속도가 빨라져, 단시간에도 유리 표면으로부터 깊은 영역까지 압축 응력을 형성할 수 있다. 한편, K₂O가 너무 많으면, 압축 응력값이 작아지기 쉽다. K₂O의 함유량은, 바람직하게는 0~5%, 특히 0~1%이다.
- [0057] [0057] 원하는 결정의 석출에는, Na₂O가 필요해지는데, 알칼리 금속 산화물의 함유량에 있어서 Na₂O>Li₂O 및 Na₂O>K₂O가 바람직하고, Na₂O>K₂O≥Li₂O가 더욱 바람직하고, Na₂O>K₂O>Li₂O가 특히 바람직하다.
- [0058] [0058] P₂O₅는, 이온 교환 성능을 높이는 성분이다. 또한, 결정화 공정에서 효율적으로 결정을 석출시키기 위해 필요한 성분이기도 하다. 한편, P₂O₅를 다량으로 함유하면, 유리가 현저히 분상(分相)되기 쉬워진다. P₂O₅의 함유량은, 바람직하게는 0~10%, 0.1~9%, 0.3~8%, 0.5~7%, 0.6~6.5%, 0.7~6%, 0.8~5.5%, 0.9~5%. 특히 1~7.5%이다. P₂O₅의 함유량이 너무 적으면, 이온 교환이 일어나기 어려워져, 이온 교환에 필요로 하는 시간이 길어지기 때문에 생산성이 저하되기 쉬워진다. 또한 결정핵이 충분히 형성되지 않고, 조대한 결정이 석출되어 유리가 백탁되기 쉬워지는 동시에, 파손되기 쉬워질 우려가 있다. 한편, P₂O₅의 함유량이 너무 많으면, 유리가 분상되어, 결정화 유리가 백탁되기 쉬워지는 동시에, 내후성이 저하되기 쉬워진다.
- [0059] [0059] ZrO₂는, 결정화 공정에서 효율적으로 결정을 석출시키는 성분이다. ZrO₂의 함유량은, 바람직하게는 0~10%, 0.1~9.5%, 0.2~9%, 0.3~8.5%, 0.4~8%, 0.5~7.5%, 0.6~7%, 0.7~6.5%, 특히 0.8~6%이다. ZrO₂의 함유량이 너무 적으면, 결정핵이 충분히 형성되지 않고, 조대한 결정이 석출되어 유리가 백탁되기 쉬워지는 동시에, 파손되기 쉬워질 우려가 있다. 한편, ZrO₂의 함유량이 너무 많으면, 조대한 ZrO₂ 결정이 석출되어, 유리가 실투(失透)되기 쉬워지고, 또한 결정화 유리가 파손되기 쉬워진다.
- [0060] [0060] SnO₂는, 용융 중에 가수(價數)가 변화함으로써 산소를 방출하고, 용융 유리 중의 기포를 보다 크게 함으로써 기포의 부상 속도를 높여, 청징을 촉진하는 성분이다. SnO₂의 함유량은, 바람직하게는 0~5%, 0~4%, 0~3%, 0~2%, 특히 0~1%이다. 또한 SnO₂에는 ZrO₂의 분상을 촉진하는 효과도 있다. 액상 온도를 낮게 억제하면서(초상(初相, initial phase) 석출에 의한 실투의 리스크를 억제하면서), 분상을 효율적으로 발생시켜, 이후의 공정에 있어서의 핵 형성, 결정 성장 공정을 신속히 행하기 위해, SnO₂를 첨가하는 것이 바람직하다. 이 경우의 SnO₂ 함유량은, 0.01~5%, 0.03~4%, 0.05~3%, 0.08~2.5%, 특히 바람직하게는 0.1~2%이다.
- [0061] [0061] Fe₂O₃은, 불가피한 불순물로서 원료에 포함되는 성분이다. Fe₂O₃의 함유량이 너무 많으면, 결정화 유리가 착색되어, 투과율이 저하될 우려가 있다. Fe₂O₃의 함유량은, 바람직하게는 0~4%이며, 0~3%, 0~2%, 0~1%, 0~0.5%, 특히 0~0.1%이다.
- [0062] [0062] TiO₂는, 결정화 공정에서 결정의 석출을 촉진시키는 성분이다. 한편, TiO₂를 다량으로 함유하면, 유리가

현저히 착색될 우려가 있다. ZrO_2 와 TiO_2 를 포함하는 지르코니아티타네이트계의 결정은 결정핵으로서 작용하는데, 리간드인 산소의 가전자대(價電子帶)로부터 중심 금속인 지르코니아 및 티타늄의 전도대(傳導帶)로 전자가 전이(遷移)되어(LMCT 전이), 결정화 유리의 착색에 관여한다. 또한 잔존 유리상(相)에 티타늄이 남아 있는 경우, SiO_2 골격의 가전자대로부터 잔존 유리상의 4가(價)의 티타늄의 전도대로 LMCT 전이가 일어날 수 있다. 또한 잔존 유리상의 3가의 티타늄에서는 d-d 전이가 일어나, 결정화 유리의 착색에 관여한다. 나아가 티타늄과 철이 공존하는 경우는, 일메나이트($FeTiO_3$)형의 착색이 발현된다. 또한 티타늄과 주석이 공존하는 경우는, 황색이 강해지는 것으로 알려져 있다. 따라서, TiO_2 의 함유량은, 바람직하게는 0~4%, 0~3%, 0~2%, 0~1%, 0~0.5%, 특히 0~0.1%이다. 단, TiO_2 는 불순물로서 혼입되기 쉽기 때문에, TiO_2 를 완전히 제거하려고 하면, 원료 비용이 증가한다. 원료 비용의 증가를 억제하기 위해, TiO_2 의 함유량의 하한은, 바람직하게는 0.0003% 이상, 0.001% 이상, 0.01% 이상, 특히 0.02% 이상이다.

[0063] B_2O_3 은, 고온 점도를 저하시켜, 용융성 및 성형성을 높이는 성분이다. 또한 결정핵 형성 시의 분상의 발생 용이성에 관여할 수 있는 성분이기도 하다. B_2O_3 의 함유량은, 바람직하게는 0~3%, 0~2%, 0~1%, 특히 0~0.1%이다. B_2O_3 의 함유량이 너무 많으면, 용융 시에 B를 포함하는 화합물의 증발량이 많아져, 환경 부하가 높아질 우려가 있다.

[0064] CeO_2 는, 용해성을 높일 뿐만 아니라, 산화제로서의 효과가 있고, 불순물인 전체 Fe 중의 Fe^{2+} 의 증가를 억제하여, 결정화 유리의 가시광 투과율을 높이는 성분이다. CeO_2 의 함유량은, 바람직하게는 0~0.5%, 0~0.4%, 특히 0~0.3%이다. CeO_2 의 함유량이 너무 많으면, Ce^{4+} 에 의한 착색이 너무 강해져, 결정화 유리가 갈색을 나타낼 우려가 있다.

[0065] SO_3 은, 망초(芒硝)로부터 도입할 수 있다. SO_3 은, 용융 시에 이산화황과 산소를 방출함으로써, 용융 유리 중의 기포를 확대시켜, 청징을 촉진하는 성분이다. 또한 CeO_2 와 마찬가지로 산화제로서 작용하며, CeO_2 와 공존시킴으로써 CeO_2 의 효과를 높이는 성분이다. SO_3 의 함유량은, 바람직하게는 0~0.5%, 0.01~0.45%, 0.02~0.4%, 0.03~0.35%, 0.04~0.3%, 특히 0.05~0.25%이다. SO_3 의 함유량이 너무 많으면, 이종 결정이 석출되어, 결정화 유리의 표면 품질이 저하될 우려가 있다.

[0066] MoO_3 은, 용융 유리 중에 침지시킨 전극으로부터 유리 중에 전류를 흘림으로써 가열하는 용융 방법에 있어서, 전극으로부터 약간 용융 유리에 혼입될 수 있는 성분이다. 용융 유리의 가열을 전극 통전만으로 행하는 경우, MoO_3 의 혼입량이 증가하기 쉽기 때문에 주의가 필요하다. MoO_3 의 혼입량이 너무 많으면, 유리가 착색되어, 투과율이 저하될 우려가 있다. MoO_3 의 함유량은, 바람직하게는 0~0.5%, 0~0.1%, 0~0.05%, 0~0.01%, 0~0.005%, 0~0.001%, 0~0.0005%, 특히 0~0.0003%이다.

[0067] As_2O_3 , PbO 는, 환경 및 인체에 대해 유해하기 때문에 실질적으로 함유하지 않는 것이 바람직하다.

[0068] 청징제로서, F, Cl, Sb_2O_3 등을 1종류 이상 도입해도 된다. 이들 청징제의 합계 함유량 및 개별 함유량은, 바람직하게는 0~5%, 0.001~3%, 0.003~1%, 0.005~0.5%, 특히 0.01~0.3%이다. 또한, Cl을 청징제로서 첨가하지 않는 경우라도, Cl은 배치(batch) 원료에 포함되는 불순물로서 유리 중에 포함될 수 있다. Cl의 함유량이 너무 많으면, 유리를 가열 가공할 때 백색의 결함을 발생시키기 쉬워진다. 따라서, Cl의 함유량은, 바람직하게는 0.1% 이하, 0.05% 이하, 0.01% 이하, 0.005% 이하, 특히 0.04% 이하이다.

[0069] 화학적 내구성, 고온 점도 등의 개량을 위해, Cr_2O_3 , La_2O_3 , WO_3 , Nb_2O_5 , Y_2O_3 등을 각각 3% 이하, 2% 이하, 1% 이하, 1% 미만, 0.5% 이하로 도입해도 된다.

[0070] 불순물로서, H_2 , CO_2 , CO, H_2O , He, Ne, Ar, N_2 등의 성분을 각각 0.1%까지 도입해도 된다. 또한 Pt, Rh, Au 등의 귀금속 원소의 혼입량은 각각 500ppm 이하, 나아가서는 300ppm 이하인 것이 바람직하다.

[0071] 본 발명의 결정화 유리는 하기의 특성, 성질을 가지는 것이 바람직하다.

[0072] 본 발명의 결정화 유리는, Na, Al, Si, O를 포함하는 결정이 석출되어 이루어지는 것이 바람직하고, 주

결정으로서 Na, Al, Si, O를 포함하는 결정이 석출되어 이루어지는 것이 보다 바람직하고, 특히 $\text{Na}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$, $\text{Na}_6\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{17}$ 또는 $\text{Na}_8\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{18}$ 로 나타내어지는 결정을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 이와 같은 결정을 석출시키면, 내부 인장 응력의 허용 한계를 높이는 효과가 발휘되어, 결정화 유리가 파괴될 때 발생하는 파편의 수를 줄일 수 있다. 또한, 본 발명에서는, 상기 결정 이외의 결정의 석출을 배제하는 것은 아니다.

[0073] 본 발명의 결정화 유리의 주결정은, 삼사 정계, 단사 정계, 직방 정계, 정방 정계, 육방 정계, 입방 정계가 바람직하고, 보다 바람직하게는 단사 정계, 직방 정계, 정방 정계, 육방 정계, 입방 정계, 더욱 바람직하게는 직방 정계, 정방 정계, 육방 정계, 입방 정계, 더욱 바람직하게는, 정방 정계, 육방 정계, 입방 정계, 특히 바람직하게는 육방 정계, 입방 정계, 가장 바람직하게는 입방 정계이다. 주결정이 대칭성이 높은 결정일수록, 광이 통과하는 것에 대한 이방성이 작기 때문에, 결정화 유리가 투명해지기 쉽다. 한편, 주결정의 대칭성이 낮으면, 결정의 방향에 따라 광의 통과 방식이 상이하기 때문에, 광이 산란되기 쉬워, 반투명 또는 불투명해지기 쉽다.

[0074] 본 발명의 결정화 유리에 있어서, 결정화도는, 바람직하게는 1% 이상, 5% 이상, 10% 이상, 15% 이상, 20% 이상, 특히 25% 이상이다. 결정화도가 너무 낮으면, 내부 인장 응력의 허용 한계를 높이는 효과가 작아지기 쉽다. 한편, 결정화도가 너무 높으면, 투과율이 저하되기 쉬워진다. 또한, 이온 교환 처리를 행하는 경우, 이온 교환 처리의 대상이 되는 유리상의 비율이 적어지기 때문에, 높은 압축 응력값을 형성하는 것이 곤란해진다. 따라서, 결정화도는, 바람직하게는 99% 이하, 96% 이하, 80% 이하, 70% 이하, 60% 이하, 50% 이하, 40% 이하, 특히 30% 이하이다.

[0075] 결정자 사이즈는, 바람직하게는 $1\mu\text{m}$ 이하, $0.5\mu\text{m}$ 이하, 특히 $0.3\mu\text{m}$ 이하이다. 결정자 사이즈가 너무 크면, 투과율이 저하되기 쉬워진다. 또한, 결정자 사이즈의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 현실적으로는 1nm 이상이다.

[0076] 두께 0.7mm , 파장 $380\sim 780\text{nm}$ 에 있어서의 가시광 평균 투과율은, 바람직하게는 50% 이상, 55% 이상, 60% 이상, 65% 이상, 70% 이상, 75% 이상, 특히 80% 이상이다. 두께 0.7mm , 파장 $380\sim 780\text{nm}$ 에 있어서의 가시광 평균 투과율이 너무 낮으면, 스마트폰의 커버 유리로서 사용하기 어려워진다.

[0077] 백색도 L^* 값은, 바람직하게는 50 이상, 60 이상, 70 이상, 80 이상, 특히 90 이상이다. 백색도가 너무 낮으면, 투과율이 저하되기 쉬워진다. 또한, 「백색도 L^* 값」은 JIS Z 8730에 정의되어 있는 것을 의미하고 있다.

[0078] 본 발명의 결정화 유리는, 표면에 압축 응력층을 가지는 것이 바람직하다. 표면의 압축 응력값(CS)은, 바람직하게는 100MPa 이상, 200MPa 이상, 300MPa 이상, 400MPa 이상, 500MPa 이상, 550MPa 이상, 600MPa 이상, 650MPa 이상, 700MPa 이상, 750MPa 이상, 800MPa 이상, 850MPa 이상, 900MPa 이상, 특히 950MPa 이상이다. 압축 응력값이 너무 작으면, 굽힘 강도가 낮아질 우려가 있다. 압축 응력값(CS)의 상한 범위는, 1800MPa 이하인 것이 바람직하다. 압축 응력값(CS)이 너무 크면, 내부 인장 응력이 과대해져, 결정화 유리가 파손되었을 때 파편이 비산하기 쉬워진다.

[0079] 응력 깊이(DOC)는, 바람직하게는 $10\mu\text{m}$ 이상, $20\mu\text{m}$ 이상, $30\mu\text{m}$ 이상, $40\mu\text{m}$ 이상, $50\mu\text{m}$ 이상, $50\mu\text{m}$ 이상, $60\mu\text{m}$ 이상, $70\mu\text{m}$ 이상, $80\mu\text{m}$ 이상, $90\mu\text{m}$ 이상, $100\mu\text{m}$ 이상, $110\mu\text{m}$ 이상, 특히 $120\mu\text{m}$ 이상이다. 응력 깊이가 너무 작으면, 낙하 강도가 낮아질 우려가 있다. 응력 깊이(DOC)의 상한 범위는, $300\mu\text{m}$ 이하이며, 현실적으로는 유리의 두께의 $1/4$ 이하이다.

[0080] 응력 적분치 $\int \text{CT}/t$ 는, 산란광 광탄성 응력계(예컨대 Orihara Manufacturing Co., LTD.의 산란광 광탄성 응력계 SLP-1000)에 의해 얻어진 압축 응력의 깊이 방향의 프로파일에 대해, 유리 표면으로부터 두께의 절반의 깊이까지의 응력을 적분한 값이다. 본 발명의 결정화 유리의 $\int \text{CT}/t$ 는, 바람직하게는 10MPa 이상, 12MPa 이상, 14MPa 이상, 16MPa 이상, 18MPa 이상, 20MPa 이상, 21MPa 이상, 22MPa 이상, 23MPa 이상, 24MPa 이상, 25MPa 이상, 26MPa 이상, 27MPa 이상, 28MPa 이상, 29MPa 이상, 특히 30MPa 이상이다. $\int \text{CT}/t$ 가 클수록, 결정화 유리에 큰 압축 응력을 형성할 수 있다. 한편, $\int \text{CT}/t$ 가 너무 크면, 결정화 유리가 파괴되었을 때 발생하는 파편 수가 많아지기 쉽다. 파편 수를 줄이는 것을 중시하는 경우, $\int \text{CT}/t$ 는, 바람직하게는 50MPa 이하, 48MPa 이하, 46MPa 이하, 45MPa 이하, 44MPa 이하, 43MPa 이하, 42MPa 이하, 41MPa 이하, 40MPa 이하, 39MPa 이하, 38MPa 이하, 37MPa 이하, 36MPa 이하, 특히 35MPa 이하이다.

[0081] 흠집을 부여하였을 때의 흠집 깊이란, 화강암의 정반 상에 시료를 채치하고, 그 시료에 180번 연마지를

100N의 하중으로 눌러, 흠집을 낸다. 3점 굽힘 시험을 행하여 분할절단(割斷)한 시료의 단면을 미분 간섭 현미경으로 관찰하고, 반원 형상의 압흔(median crack)의 유리 표면으로부터의 깊이를 의미한다. 표면에 이온 교환에 의한 압축 응력층이 형성되어 있지 않은 경우에, 흠집을 부여하였을 때의 흠집 깊이는, 바람직하게는 200 μm 이하, 190 μm 이하, 180 μm 이하, 170 μm 이하, 160 μm 이하, 150 μm 이하, 140 μm 이하, 130 μm 이하, 120 μm 이하, 110 μm 이하, 특히 100 μm 이하이다. 흠집 깊이가 너무 깊으면, 낙하하였을 때 눈에 띄는 흠집이 생기기 쉽다. 흠집 깊이의 하한 범위는 특별히 한정되지 않지만, 현실적으로는 30 μm 이상이다.

- [0082] [0082] 낙하 시험 후의 파편 수는, 1000mm²당 500개 이하, 450개 이하, 400개 이하, 350개 이하, 300개 이하, 250개 이하, 200개 이하, 190개 이하, 180개 이하, 170개 이하, 160개 이하, 150개 이하, 140개 이하, 130개 이하, 120개 이하, 110개 이하, 100개 이하, 90개 이하, 80개 이하, 70개 이하, 60개 이하, 특히 50개 이하가 바람직하다. 파편 수가 너무 많으면, 낙하 후에, 투명성이 손상된다. 또한 미세한 파편으로 인해 다칠 우려가 있다. 파편 수의 하한 범위는 특별히 한정되지 않지만, 현실적으로는 2개 이상이다.
- [0083] [0083] 굽힘 강도는, 바람직하게는 100MPa 이상, 120MPa 이상, 150MPa 이상, 180MPa 이상, 200MPa 이상, 230MPa 이상, 특히 250MPa 이상이다. 굽힘 강도가 너무 낮으면, 결정화 유리가 깨지기 쉬워진다. 또한, 굽힘 강도의 상한 범위는 특별히 한정되지 않지만, 현실적으로는 3000MPa 이하이다.
- [0084] [0084] 내(耐)낙하 높이는, 바람직하게는 5mm 이상, 7mm 이상, 특히 10mm 이상이다. 내낙하 높이가 너무 낮으면, 낙하 시에 결정화 유리가 깨지기 쉬워진다.
- [0085] [0085] 본 발명의 결정화 유리에 있어서, 영률은, 바람직하게는 50GPa 이상, 60GPa 이상, 70GPa 이상, 75GPa 이상, 특히 80GPa 이상이다. 영률이 너무 낮으면, 판 두께가 얇은 경우에 강화 유리가 휘기 쉬워진다. 영률의 상한 범위는 특별히 한정되지 않지만, 현실적으로는 150GPa 이하이다.
- [0086] [0086] 본 발명의 결정화 유리에 있어서, 파괴 인성은, 바람직하게는 0.5MPa·m^{1/2} 이상, 0.55MPa·m^{1/2} 이상, 0.6MPa·m^{1/2} 이상, 0.65MPa·m^{1/2} 이상, 특히 0.7MPa·m^{1/2} 이상이다. 파괴 인성이 너무 낮으면, 낙하 시험의 파편 수가 증가하기 쉽다. 한편, 파괴 인성을 높이기 위해, 예컨대 결정화도를 너무 올리면, 결정화 유리의 가시광 평균 투과율이 저하되기 쉽다. 따라서, 투과율을 중시하는 경우, 파괴 인성은, 바람직하게는 2 이하, 1.5 이하, 1.3 이하, 1.2 이하, 1.1 이하, 1.0 이하, 특히 1.0 미만이다.
- [0087] [0087] 왜곡점(歪點)은, 바람직하게는 450℃ 이상, 특히 500℃ 이상이다. 왜곡점이 너무 낮으면, 결정화 공정에서 유리가 변형될 우려가 있다. 왜곡점의 상한 범위는 특별히 한정되지 않지만, 현실적으로는 1000℃ 이하이다.
- [0088] [0088] 30~380℃에 있어서의 열팽창 계수는, 바람직하게는 0×10⁻⁷~160×10⁻⁷/℃, 10×10⁻⁷~155×10⁻⁷/℃, 특히 20×10⁻⁷~150×10⁻⁷/℃이다. 열팽창 계수가 너무 낮으면, 열팽창 계수가 주변 부재와 정합되기 어려워진다. 한편, 열팽창 계수가 너무 높으면, 내열 충격성이 저하되기 쉬워진다.
- [0089] [0089] 다음으로, 본 발명의 결정화 유리의 제조 방법을 설명한다.
- [0090] [0090] 우선, 원하는 조성이 되도록 유리 원료를 조합(調合)한다. 다음으로 조합한 원료 배치를 1300~1600℃에서 8~16시간 동안 용융하고, 소정의 형상으로 성형하여 결정성 유리를 얻는다. 또한 성형 방법으로서, 플로트법, 오버플로우 다운드로우법, 롤 아웃법, 몰드 프레스법 등의 주지된 성형법을 채용할 수 있다. 또한, 필요에 따라 굽힘 가공 등의 처리를 실시해도 된다.
- [0091] [0091] 이어서 결정성 유리를 원하는 결정화도로 하기 위해, 500~800℃에서 0.1~15시간 동안 열처리(즉, 소성처리)함으로써, 결정을 석출시켜 결정화 유리를 얻는다. 또한, 결정화를 위한 열처리는, 어느 특정 온도에서만 행해도 되고, 2수준 이상의 온도로 유지하며 단계적으로 열처리해도 되고, 온도 구배를 부여하면서 열처리해도 된다. 이와 같은 처리에 의하면, 결정의 석출 수 및 결정의 성장의 정도를 개별적으로 조정할 수 있다. 또한 음파나 전자파를 인가(印加), 조사(照射)함으로써 결정화를 촉진해도 된다.
- [0092] [0092] 그 후, 얻어진 결정화 유리에 대해, 굽힘 강도를 높게 하기 위해 이온 교환 처리를 행한다. 이온 교환 처리는, 350℃ 이상의 용융염에, 결정화 유리를 접촉시킴으로써, 유리 중의 알칼리 이온(예컨대 Na 이온)을 그보다 이온 반경이 큰 알칼리 이온(예컨대 K 이온)으로 치환시킨다. 이와 같이 하여, 표면에 압축 응력층을 형성할 수 있다.

[0093] 이온 교환 처리 시, 용융염으로서, 질산염(질산칼륨, 질산나트륨 등), 탄산염(탄산칼륨, 탄산나트륨 등), 황산염(황산칼륨, 황산나트륨 등), 염화물 염(염화칼륨, 염화나트륨 등)이나 이들을 조합(組合)한 것을 사용할 수 있다.

[0094] 필요에 따라, 이온 교환 처리 전 또는 후에, 막 부착 등의 표면 가공, 절단, 천공 등의 기계 가공 등을 실시해도 된다.

[0095] 실시예 1

[0095] 이하에서는, 본 발명을 실시예에 근거하여 상세히 설명한다. 표 1~4는, 실시예인 시료 No.1~34 및 비교예인 시료 No.35를 나타내는 것이다. 또한, 표 중에서 「N. D.」는 미(未)측정을 의미하고 있다. 또한, 표 중의 밀도 측정치에 있어서의 「소성」이란, 결정을 석출 및 성장시키기 위한 열처리 공정을 의미하고, 「어닐링」이란 유리 중의 왜곡(歪)을 완화하는 것을 목적으로 한 유리를 결정화시키지 않는 열처리 공정을 의미한다.

[0097] [표 1]

		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10
SiO ₂	mol%	46.9	46.9	46.9	47.4	48.0	48.6	49.2	47.5	48.1	48.1
Al ₂ O ₃		7.4	7.4	7.4	7.5	7.6	7.7	7.8	7.5	7.6	7.6
B ₂ O ₃		<0.200	<0.200	<0.200	<0.200	<0.200	<0.200	<0.200	<0.200	<0.200	<0.200
MgO		<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
CaO		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
SrO		<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
BaO		<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
ZnO		10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1
Na ₂ O		27.2	27.2	27.2	27.5	27.9	28.2	28.5	27.5	27.9	27.9
K ₂ O		0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
P ₂ O ₅		7.4	5.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	2.4	1.4	2.4
ZrO ₂		1.0	3.0	5.0	4.0	3.0	2.0	1.0	5.0	5.0	4.0
SO ₃		0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Fe ₂ O ₃		0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
TiO ₂		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Cl		0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
MoO ₃		<0.00100	<0.00100	<0.00100	<0.00100	<0.00100	<0.00100	<0.00100	<0.00100	<0.00100	<0.00100
Y ₂ O ₃		<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003
CeO ₂		<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004
SnO ₂		<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Sb ₂ O ₃	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	
Al ₂ O ₃ /SiO ₂		0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	
Na ₂ O/SiO ₂		0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	
Al ₂ O ₃ /Na ₂ O		0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	
소성 전 밀도(미(未)어닐링)	g/cm ³	2.652	2.735	2.805	2.779	2.752	2.728	2.701	2.813	2.825	2.789
소성 조건 600°C, 1hr 740°C, 1hr	소성 후 밀도	N. D.	2.731	2.817	2.791	2.762	N. D.	N. D.	2.833	2.828	2.806
	소성 전과의 차(差)	N. D.	-0.004	0.012	0.012	0.009	N. D.	N. D.	0.019	0.003	0.017
	외관	N. D.	투명	반투명	반투명	투명	N. D.	N. D.	반투명	반투명	반투명
	주결정	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	Na ₂ Al ₃ Si ₆ O ₁₇	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	공간군	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	F-43m	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	결정계	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	입방 정계	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	결정화도	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	평균 결정자 사이즈	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	흡집 길이	μm	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	소성 후 밀도	g/cm ³	N. D.	2.731	2.818	2.792	2.761	N. D.	N. D.	2.834	2.828
소성 조건 600°C, 1hr 760°C, 1hr	소성 전과의 차(差)	N. D.	-0.003	0.013	0.013	0.009	N. D.	N. D.	0.021	0.003	0.018
	외관	N. D.	투명	반투명	반투명	투명	N. D.	N. D.	반투명	반투명	반투명
	주결정	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	공간군	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	결정계	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	결정화도	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	평균 결정자 사이즈	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	흡집 길이	μm	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.

[0098]

[0099] [0097] [표 2]

		No.11	No.12	No.13	No.14	No.15	No.16	No.17	No.18	No.19	No.20	
SiO ₂		48.6	48.6	49.6	49.1	48.6	48.1	48.1	48.6	49.2	48.6	
Al ₂ O ₃		7.7	8.7	7.7	8.2	9.2	7.6	7.6	7.7	7.8	8.7	
B ₂ O ₃		<0.200	<0.200	<0.200	<0.200	<0.200	<0.200	<0.200	<0.200	<0.200	<0.200	
MgO		<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	
CaO		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
SrO		<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	
BaO		<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	
ZnO		10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	12.1	11.1	10.1	9.1	10.1	
Na ₂ O		28.2	27.2	27.2	27.2	26.7	27.9	27.9	28.2	28.5	27.2	
K ₂ O		0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	
P ₂ O ₅	mol%	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	2.4	2.4	2.4	2.4	
ZrO ₂		4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
SO ₃		0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	
Fe ₂ O ₃		0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	
TiO ₂		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
Cl		0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	
MoO ₃		<0.00100	<0.00100	<0.00100	<0.00100	<0.00100	<0.00100	<0.00100	<0.00100	<0.00100	<0.00100	
Y ₂ O ₃		<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	
CeO ₂		<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	
SnO ₂		<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	
Sb ₂ O ₃		<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	
Al ₂ O ₃ /SiO ₂		0.16	0.18	0.15	0.17	0.19	0.16	0.16	0.16	0.16	0.18	
Na ₂ O/SiO ₂		0.58	0.56	0.55	0.55	0.55	0.58	0.58	0.58	0.58	0.56	
Al ₂ O ₃ /Na ₂ O		0.27	0.32	0.28	0.30	0.34	0.27	0.27	0.27	0.27	0.32	
소성 전 밀도(미(未)어닐링)	g/cm ³	2.798	2.793	2.793	2.794	2.792	2.811	2.781	2.763	2.743	2.757	
소성 조건 600°C, 1hr 740°C, 1hr	소성 후 밀도	g/cm ³	2.801	2.797	2.796	2.796	2.794	2.816	2.796	2.779	2.759	2.765
	소성 전과의 차(差)		0.003	0.004	0.003	0.003	0.002	0.006	0.014	0.016	0.016	0.008
	외관		반투명	투명	투명	투명	투명	반투명	반투명	반투명	반투명	투명
	주결정		N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	공간군		N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	결정계		N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	결정화도		N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	평균 결정자 사이즈		N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	흡입 깊이	μm	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	소성 조건 600°C, 1hr 760°C, 1hr	소성 후 밀도	g/cm ³	2.804	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	2.768
소성 전과의 차(差)			0.006	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.011	
외관			반투명	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	반투명	
주결정			N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	
공간군			N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	
결정계			N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	
결정화도			N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	
평균 결정자 사이즈			N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	
흡입 깊이		μm	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	

[0100]

[0101] [0098] [표 3]

		No.21	No.22	No.23	No.24	No.25	No.26	No.27	No.28	No.29	No.30	No.31
SiO ₂	mol%	49.6	49.1	48.6	48.6	49.1	50.0	49.6	48.1	48.0	48.6	48.4
Al ₂ O ₃		7.7	8.2	9.2	8.2	7.7	7.7	8.2	9.2	9.2	8.9	9.1
B ₂ O ₃		<0.200	<0.200	<0.200	<0.200	<0.200	0.100	<0.200	<0.200	0.010	<0.200	0.005
MgO		<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.008	<0.020	<0.020	0.050	<0.020	0.090
CaO		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
SrO		<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.001	<0.001	<0.001	0.003	<0.001	0.001
BaO		<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.001	<0.001	<0.001	0.002	<0.001	0.001
ZnO		10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.0	10.1	10.1	10.5	10.1	10.6
Na ₂ O		27.2	27.2	26.7	27.7	27.7	26.7	26.7	27.2	26.6	26.9	26.1
K ₂ O		0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.015	0.004	0.004	0.024	0.004	0.037
P ₂ O ₅		2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
ZrO ₂		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
SO ₃		0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.05	0.03	0.03	0.10	0.03	0.07
Fe ₂ O ₃		0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.004	0.002	0.002	0.005	0.002	0.010
TiO ₂		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.03	0.01	0.05
Cl		0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.05	0.02	0.02	0.04	0.02	0.03
MoO ₃		<0.00100	<0.00100	<0.00100	<0.00100	<0.00100	0.00010	<0.00100	<0.00100	0.00001	<0.00100	0.00005
Y ₂ O ₃		<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	0.001	<0.003	<0.003	0.003	<0.003	0.002
CeO ₂		<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	0.001	<0.004	<0.004	0.004	<0.004	0.002
SnO ₂		<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.001	<0.001	<0.001	0.002	<0.001	0.050
Sb ₂ O ₃	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.001	<0.001	<0.001	0.001	<0.001	0.002	
Al ₂ O ₃ /SiO ₂	0.15	0.17	0.19	0.17	0.16	0.15	0.16	0.19	0.19	0.18	0.19	
Na ₂ O/SiO ₂	0.55	0.55	0.55	0.57	0.56	0.53	0.54	0.57	0.55	0.55	0.54	
Al ₂ O ₃ /Na ₂ O	0.28	0.30	0.34	0.30	0.28	0.29	0.31	0.34	0.34	0.33	0.35	
소성 전 밀도(미(未)어닐링)	g/cm ³	2.757	2.758	2.755	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	
소성 조건 600°C, 1hr 740°C, 1hr	소성 후 밀도	g/cm ³	2.765	2.766	2.762	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	소성 전과의 차(差)	0.008	0.008	0.007	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	외관	투명	투명	반투명	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	주결정	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	공간균	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	결정계	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	결정화도	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	평균 결정자 사이즈	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
흡입 깊이	μm	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	
소성 조건 600°C, 1hr 760°C, 1hr	소성 후 밀도	g/cm ³	2.767	2.769	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	소성 전과의 차(差)	0.010	0.012	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	외관	반투명	반투명	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	주결정	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	공간균	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	결정계	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	결정화도	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	평균 결정자 사이즈	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
흡입 깊이	μm	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	

[0102]

[0103] [0099] [표 4]

		No.32	No.33	No.34	No.35	
SiO ₂	mol%	48.26	48.26	48.14	68.9	
Al ₂ O ₃		9.11	9.11	9.09	4.2	
B ₂ O ₃		<0.200	<0.200	0.200	1.5	
MgO		<0.020	<0.020	0.020	0.0	
CaO		0.011	0.011	0.011	0.0	
SrO		<0.001	<0.001	0.001	0.0	
BaO		<0.001	<0.001	0.001	0.0	
ZnO		10.12	10.21	10.12	1.9	
Li ₂ O		0	0	0	21.0	
Na ₂ O		27.03	26.92	26.95	0.0	
K ₂ O		0.004	0.004	0.004	0.0	
P ₂ O ₅		2.43	1.43	2.42	0.8	
ZrO ₂		2.98	3.99	2.97	1.7	
SO ₃		0.03	0.03	0.03	0.0	
Fe ₂ O ₃		0.002	0.002	0.002	0.0	
TiO ₂		0.009	0.011	0.010	0.0	
Cl		0.020	0.020	0.024	0.0	
MoO ₃		<0.00100	<0.00100	0.00003	0.0	
Y ₂ O ₃		<0.003	<0.003	0.003	0.0	
CeO ₂		<0.004	<0.004	0.004	0.0	
SnO ₂		<0.001	<0.001	0.001	0.0	
Sb ₂ O ₃		<0.001	<0.001	0.001	0.0	
Al ₂ O ₃ /SiO ₂		0.19	0.19	0.19	0.061	
Na ₂ O/SiO ₂	0.56	0.56	0.56	0.00		
Al ₂ O ₃ /Na ₂ O	0.34	0.34	0.34	-		
왜곡점	°C	540	N. D.	540	N. D.	
서랭점		578	N. D.	578	N. D.	
10 ^{4.0} dPa·s		1007	N. D.	1007	N. D.	
10 ^{3.0} dPa·s		1134	N. D.	1134	N. D.	
소성 전 밀도(0(未)어닐링)		g/cm ³	2.755	2.792	N. D.	N. D.
소성 조건 600°C, 4hr 740°C, 1hr	소성 후 밀도	g/cm ³	2.761	N. D.	N. D.	N. D.
	소성 전과의 차(差)		0.006	N. D.	N. D.	N. D.
	외관		투명	N. D.	N. D.	N. D.
	L*		96.2	N. D.	N. D.	N. D.
	a*		-0.2	N. D.	N. D.	N. D.
	b*		1.4	N. D.	N. D.	N. D.
	주결정		Na ₂ Al ₂ Si ₂ O ₁₇	N. D.	N. D.	N. D.
	공간군		F-43m	N. D.	N. D.	N. D.
	결정계		입방 정계	N. D.	N. D.	N. D.
	결정화도		N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
평균 결정자 사이즈		N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	
열팽창 계수		139	N. D.	N. D.	N. D.	
흡입 깊이	μm	64	N. D.	N. D.	N. D.	
소성 조건 540°C, 4hr 600°C, 4hr 690°C, 4hr	소성 후 밀도	g/cm ³	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	소성 전과의 차(差)		N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	외관		N. D.	N. D.	N. D.	반투명(백색)
	L*		N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	b*		N. D.	N. D.	N. D.	N. D.

[0104]

[0105] [0100] 이하와 같이 하여 시료 No.1~35를 제작하였다.

[0106] [0101] 우선, 표 중의 조성이 되도록 조합한 배치 원료를 용융 가마에 투입하고, 1300~1500°C에서 용융한 후, 용융 유리 생지를 롤 성형하여, 200×500×5mm의 결정성 유리를 제작하였다.

[0107] [0102] 나아가, 얻어진 결정성 유리를 표 중에 기재된 온도, 시간으로 열처리함으로써, 결정화 유리를 얻었다.

[0108] [0103] 이와 같이 하여 제작한 결정화 유리의 시료에 대해, 밀도, 외관(투명, 반투명 또는 불투명), 주결정, 공간군, 결정계, 결정화도, 평균 결정자 사이즈, 흡입 깊이, 석출 결정, 투과율, 및 열팽창 계수를 평가하였다. 시료 No.32~34에 대해서는, 왜곡점, 서랭점, 고온 점도 10^{4.0}dPa·s에 있어서의 온도, 고온 점도 10^{3.0}dPa·s에 있어서의 온도, L*값, a*값, b*값, 열팽창 계수도 평가하였다. 그 결과를 표에 나타낸다.

[0109] [0104] 밀도는 주지된 아르키메데스법에 의해 측정된 값이다. 또한, 밀도의 측정은 소성을 행하기 전후에 행하고, 측정치의 차(差)를 산출하였다.

[0110] [0105] 외관은 육안으로 투명, 반투명, 불투명의 3개의 수준으로 판정하였다. 기준으로서, 시료를 통해 문자(MSP 고딕, 12pt)를 보았을 때, 문자가 명료하게 보이는 경우를 투명, 문자가 보이지만 희미하게 보이는 경우를

반투명, 문자가 보이지 않는 경우를 불투명으로 하였다.

[0111] [0106] 주결정, 공간군, 결정계, 결정화도, 평균 결정자 사이즈는 X선 회절 장치(Rigaku Corporation에서 제조한 전자동 다목적 수평형 X선 회절 장치 Smart Lab)를 이용하여 평가하였다. 스캔 모드는 $2\theta/\theta$ 측정, 스캔 타입은 연속 스캔, 산란 및 발산 슬릿 폭은 1° , 수광 슬릿 폭은 0.2° , 측정 범위는 $10\sim60^\circ$, 측정 스텝은 0.1° , 스캔 속도는 $5^\circ/\text{분}$ 으로 하고, 동 기종 패키지에 탑재된 해석 소프트웨어를 이용하여 석출 결정의 평가를 행하였다. 또한 석출 결정의 평균 결정자 사이즈는 디바이 세리(Debye-Sherrer)법에 근거하여, 측정된 X선 회절 피크를 이용하여 산출하였다. 또한, 평균 결정자 사이즈 산출용의 측정에서는, 스캔 속도는 $1^\circ/\text{분}$ 으로 하였다. 또한, 결정화도는 상기 방법으로 얻어진 X선 회절 프로파일을 근거하여, (결정의 X선 회절 피크의 적분 강도)/(계측된 X선 회절의 전체 적분 강도) $\times 100[\%]$ 에 의해 산출하였다.

[0112] [0107] 왜곡점, 서랭점은, ASTM C336 및 C338의 방법에 근거하여 측정하였다.

[0113] [0108] 고온 점도 $10^{4.0}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 에 있어서의 온도, 고온 점도 $10^{3.0}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 에 있어서의 온도는, 백금구 인상법으로 측정하였다.

[0114] [0109] L*값, a*값, b*값은, 두께 0.7mm로 양면 광학 연마한 판 형상(板狀)의 시료에 대해, 분광 광도계를 이용하여 파장 200~800nm의 투과율 측정 결과로부터 산출하였다. 측정에는 Shimadzu Corporation에서 제조한 분광 광도계 UV-3100PC를 이용하였다. 도 1은, 시료 No.32의 두께 0.7mm에 있어서의 파장 200~800nm의 투과율 곡선이다.

[0115] [0110] 열팽창 계수는, 20mm \times 3.8mm ϕ 로 가공한 시료를 사용하여, 30~380 $^\circ\text{C}$ 의 온도역에서 측정하였다. 측정에는 NETZSCH에서 제조한 Dilatometer를 이용하였다.

[0116] [0111] 표 1~4로부터 명백하듯이, 시료 No.1~34는, 투명 또는 반투명하였다. 한편, 비교예인 시료 No.35는, 반투명하며 또한 백색이었다. 또한, 도 1로부터 알 수 있듯이, 시료 No.32의 가시역(파장 400~700nm)에서의 투과율이 85% 이상으로 높았다.

[0117] 실시예 2

[0118] [0112] 표 5는, 실시예인 시료 A-D를 나타내고 있다.

[0119] [0113] [표 5]

		단위	A	B	C	D
용융염	KNO ₃	%	100	100	97	80
	NaNO ₃		0	0	3	20
강화 조건	온도	$^\circ\text{C}$	430	400	400	400
	침지 시간	hour	6	1	1	1
CS		MPa	1274	1913	754	271
DOC		μm	69	29	23	21
영률		GPa	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
비커스 경도			N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
굽힘 강도		MPa	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
내(耐)낙하 높이		mm	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.

[0120] [0114] 이하와 같이 하여 시료 A-D를 제작하였다.

[0122] [0115] 우선, 실시예 1의 시료 No.32의 조성이 되도록 조합한 배치 원료를 용융 가마에 투입하고, 1300~1500 $^\circ\text{C}$ 에서 용융한 후, 용융 유리 생지를 롤 성형하여, 200 \times 500 \times 5mm의 결정성 유리를 제작하였다.

[0123] [0116] 다음으로, 상기의 결정성 유리를 600 $^\circ\text{C}$ 에서 4시간, 740 $^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 열처리함으로써, 결정화 유리를 얻었다.

[0124] [0117] 나아가, 얻어진 결정화 유리를 두께가 0.7mm가 되도록 연마하였다. 이와 같이 하여 얻어진 시료 No.32의 조성을 가지는 결정화 유리에 대해, 흠집을 부여하였을 때의 흠집 깊이를 측정하였다. 도 2는, 이 결정화 유리와 종래의 화학 강화용 유리(즉, 이온 교환을 행하고 있지 않은 유리)의 흠집을 부여하였을 때의 흠집 깊이

를 비교한 데이터이다.

- [0125] [0118] 흠집 깊이는, 다음과 같은 순서로 측정하였다. 화강암의 정반 상에 시료를 재치하고, 그 시료에 180번 연마지를 100N의 하중으로 눌러, 흠집을 낸다. 그 후, 3점 굽힘 시험을 행하여 분할절단한 시료의 단면을 미분 간섭 현미경으로 관찰하고, 반원 형상의 압흔(median crack)의 유리 표면으로부터의 깊이를 측정하였다.
- [0126] [0119] 그 후, 얻어진 결정화 유리에 대해, 표 중에 기재된 조건으로 이온 교환 처리를 행하여, 표면에 압축 응력층을 가지는 결정화 유리를 얻었다.
- [0127] [0120] 이와 같이 하여 제작한 시료에 대해, 표면의 압축 응력값(CS), 응력 깊이(DOC), 영률, 비커스 경도, 굽힘 강도, 내낙하 높이를 평가하였다. 그 결과를 표 중에 나타낸다. 도 3은, 시료 A-D의 압축 응력값(CS)과 응력 깊이(DOC)의 관계를 나타낸 데이터이다.
- [0128] [0121] 표면의 압축 응력값(CS), 응력 깊이(DOC)는, 표면 응력계(Orihara Manufacturing Co., LTD.에서 제조한 FSM-6000) 및 표면 응력계 FSM-6000(Orihara Manufacturing Co., LTD. 제조)을 이용하여 관찰되는 간섭 무늬의 개수(本數)와 그 간격으로부터 압축 응력값과 응력 깊이를 산출하였다. 또한, 응력 특성의 산출 시, 각 시료의 굴절률을 1.548, 광학 탄성 상수를 31.0[(nm/cm)/MPa]로 하였다. 또한, 이온 교환 처리 전후에는, 유리 표층에 있어서의 유리 조성이 미시적으로 상이하지만, 유리 전체적으로 본 경우, 유리 조성은 실질적으로 상이하지 않다.
- [0129] [0122] 비커스 경도는, JIS Z2244-1992에 준거하는 동시에, 비커스 경도계에 의해 100gf의 하중으로 비커스 압자를 밀어넣음으로써 측정된 값이며, 측정 10회의 평균치이다.
- [0130] [0123] 영률은, JIS R1602-1995 「과인 세라믹스의 탄성률 시험 방법」에 준거한 방법으로 산출한 것이다.
- [0131] [0124] 굽힘 강도는, ASTM C880-78에 준한 3점 하중법을 이용하여 측정된 것이다.
- [0132] [0125] 내낙하 높이는, 낙하 시험에 의해 구하였다. 화강암의 정반 상에, 50mm×50mm×0.7mm 두께의 시료를 놓고, 시료 위에 선단에 비커스 압자를 부착한 53g의 추를 특정 높이에서 수직으로 떨어뜨리는 낙하 시험을 행하여, 깨지는 일 없이 원래의 형상을 유지한 최대 높이를 낙하 높이로 하였다.
- [0133] [0126] 도 2로부터 알 수 있듯이, 시료 No.32의 조성을 가지는 이온 교환을 행하고 있지 않은 결정화 유리는, 종래의 화학 강화용 유리보다 낙하하였을 때의 흠집이 눈에 띄지 않는 것으로 생각된다. 또한, 표 5 및 도 3으로부터 알 수 있듯이, 시료 A-D는, 표면의 압축 응력값(CS)이 271MPa 이상, 응력 깊이(DOC)가 21μm 이상이어서, 기계적 강도가 높은 것으로 생각된다.
- [0134] 실시예 3
- [0135] [0127] 표 6 및 7은, 실시예인 시료 E-K를 나타내고 있다.
- [0136] [0128] [표 6]

시료 조성		단위	E	F	G	H	I	J	K
시료 조성			No.32	No.32	No.32	No.32	No.32	No.32	No.32
소성 조건			600°C, 4hr 740°C, 1hr	600°C, 4hr 740°C, 2hr	600°C, 4hr 740°C, 3hr	600°C, 4hr 740°C, 4hr	600°C, 4hr 740°C, 5hr	600°C, 4hr 740°C, 6hr	미(未)소성
이온	영률	GPa	85	85	85	85	85	85	70
교환 전파괴 인성		MPa·m ^{1/2}	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7

[0137]

[0138] [0129] [표 7]

		단위	E	F	G	H	i	J
강화 조건	용융염	KNO ₃	%	98	98	98	98	98
		NaNO ₃	%	2	2	2	2	2
	온도	°C	430	430	430	430	430	430
	침지 시간	hour	0.25	1	1.5	2	2.25	3
이온 교환 후	CS	MPa	1101	1126	1127	1116	1104	1112
	DOC	μm	26	48	53	57	57	65
	영률(이온 교환 후)	GPa	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	비커스 경도		N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	굽힘 강도	MPa	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	내(耐)낙하 높이	mm	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	두께	mm	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	판 면적	mm ²	646	646	646	646	646	646
	fCT/t	MPa	10.9	21.0	25.9	29.1	29.9	36.9
	파편 수	개(個)	N. D.	6	11	28	40	268

[0139]

[0140] 이하와 같이 하여 시료 E-K를 제작하였다.

[0141] [0131] 우선, 실시예 1의 시료 No.32의 조성이 되도록 조합한 배치 원료를 용융 가마에 투입하고, 1300~1500℃에서 용융한 후, 용융 유리 생지를 롤 성형하여, 200×500×5mm의 결정성 유리를 복수 장(枚) 제작하였다. 이 결정성 유리 중, 몇 장(數枚)을 600℃에서 4시간, 740℃에서 1시간 동안 열처리함으로써, 결정화 유리를 얻었다(시료 E~J). 도 4는, 시료 No.32의 XRD 곡선을 나타내는 데이터이며, Na₆Al₄Si₄O₁₇이 석출되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한, 결정화를 행하지 않은 유리를 시료 K로 하였다.

[0142] [0132] 다음으로, 얻어진 결정성 유리 및 결정화 유리를 두께가 0.7mm가 되도록 연마하였다.

[0143] [0133] 이와 같이 하여 제작한 시료 E-K에 대해, 영률, 파괴 인성을 평가하였다. 그 결과를 표 6에 나타낸다. 또한, 영률에 대해서는 실시예 2와 동일한 방법으로 측정하였다.

[0144] [0134] 파괴 인성은, JIS R1607 「파인 세라믹스의 파괴 인성 시험 방법」에 근거하여, SEPB법에 의해 K_{IC}를 측정하는 것이다. 또한, 각 시료의 파괴 인성값은 3점의 평균치로부터 구하였다.

[0145] [0135] 나아가, 얻어진 결정화 유리(시료 E~J) 및 시료 L을 두께가 0.7mm가 되도록 연마하였다. 그 후, 결정화 유리를 표 중에 기재된 조건으로 이온 교환 처리를 행하여, 표면에 압축 응력층을 가지는 결정화 유리를 얻었다.

[0146] [0136] 이와 같이 하여 제작한 시료에 대해, 압축 응력값(CS), 응력 깊이(DOC), 비커스 경도, 영률, 굽힘 강도, 내낙하 높이, 판 면적, fCT/t, 파편 수를 평가하였다. 그 결과를 표 7에 나타낸다. 또한, 도 5는, 시료 E-I의 압축 응력값(CS)과 응력 깊이(DOC)의 관계를 나타낸 데이터이다. 또한, 압축 응력값, 응력 깊이, 비커스 경도, 영률, 굽힘 강도, 내낙하 높이에 대해서는, 실시예 2와 동일한 방법으로 측정하였다.

[0147] [0137] fCT/t는, 압축 응력의 깊이 방향의 응력 프로파일에 대해, 유리 표면으로부터 두께의 절반의 깊이까지의 응력을 적분한 값을 의미한다.

[0148] [0138] 파편 수는, 화강암의 정반 상에 시료를 재치하고, 그 시료 위에 선단에 비커스 압자를 부착한 53g의 추를 10mm의 높이에서 수직으로 떨어뜨리는 낙하 시험을 행한 후, 자연 파괴가 발생하였을 때의 시료의 파편의 수를 의미한다.

[0149] [0139] 표 6으로부터 명백하듯이, 열처리를 실시한 결정화 유리인 E~J는, K보다 높은 영률을 가지고 있지만 파괴 인성은 시료 L과 동등하다.

[0150] [0140] 표 7 및 도 5로부터 명백하듯이, 시료 E~J는, 고온의 용융염으로 이온 교환 처리를 실시하였기 때문에, 표면의 압축 응력값이 1101MPa 이상, 응력 깊이가 26μm 이상이어서, 기계적 강도가 높은 것으로 생각된다.

[0151] [0141] 또한, 결정화 강화 유리인 시료 F~J에 대해, 종래의 결정을 포함하지 않는 강화 유리(비교예 L)와 대비를 행한 결과를 도 6에 나타낸다. 도 6은, 시료 F~J 및 종래의 강화 유리(국제 공개 제2015/125584호의 명세서 중의 실시예 No.2)인 비교예 L의 파편 수와 fCT/t의 관계를 나타낸 데이터이다. 비교예 L은 유리 조성으로서, 몰%로, SiO₂ 66.5%, Al₂O₃ 11.4%, B₂O₃ 0.5%, Na₂O 15.2%, K₂O 1.4%, MgO 4.8%, SnO₂ 0.2%를 함유하며, 두께

0.7mm인 유리로서, 결정을 포함하지 않는 유리이다. 비교예 L에 대해서는, 복수 장의 시료에 대해 각각 상이한 강화 시간 및 온도로 이온 교환 처리를 행하여, 도 6에 나타난 상이한 $\int CT/t$ 를 가지는 복수의 샘플을 제작한 후, 각 샘플에 대해 낙하 시험을 행하고, 파편 수를 측정하였다. 도 6으로부터 알 수 있듯이, 시료 E-J의 파편 수는, 종래의 화학 강화 유리인 비교예 L보다 적었다.

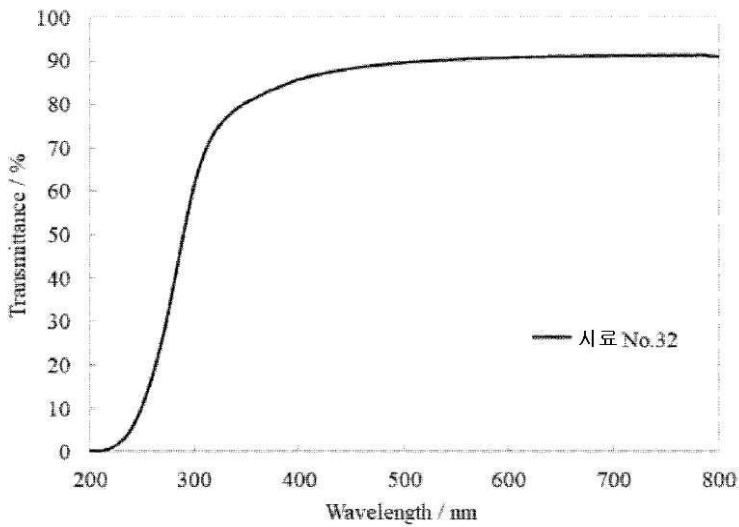
산업상 이용가능성

[0152]

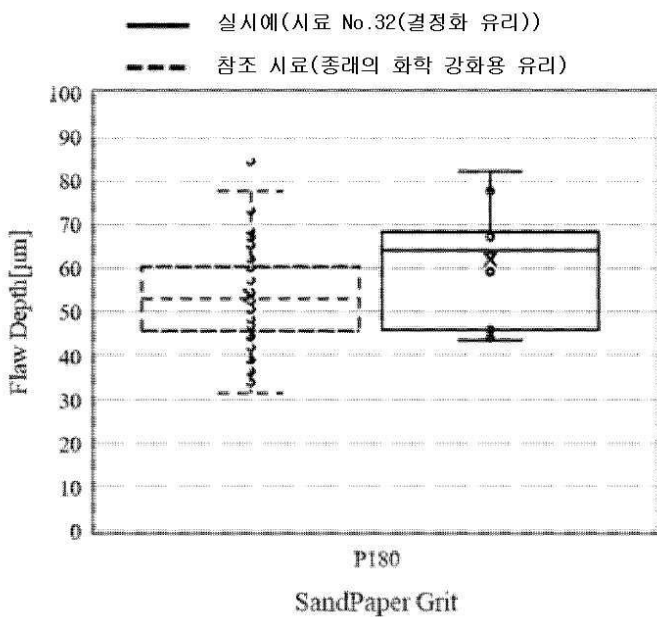
[0142] 본 발명의 결정화 유리는, 휴대 전화, 디지털 카메라, PDA(휴대 단말) 등의 터치 패널 디스플레이의 커버 유리로서 적합하다. 또한, 본 발명의 결정화 유리는, 이들 용도 이외에도, 높은 굽힘 강도, 높은 낙하 내성, 투명성이 요구되는 용도, 예컨대 창유리, 자기 디스크용 기판, 플랫 패널 디스플레이용 기판, 태양 전지용 커버 유리, 고체 촬상 소자용 커버 유리로의 응용이 기대된다.

도면

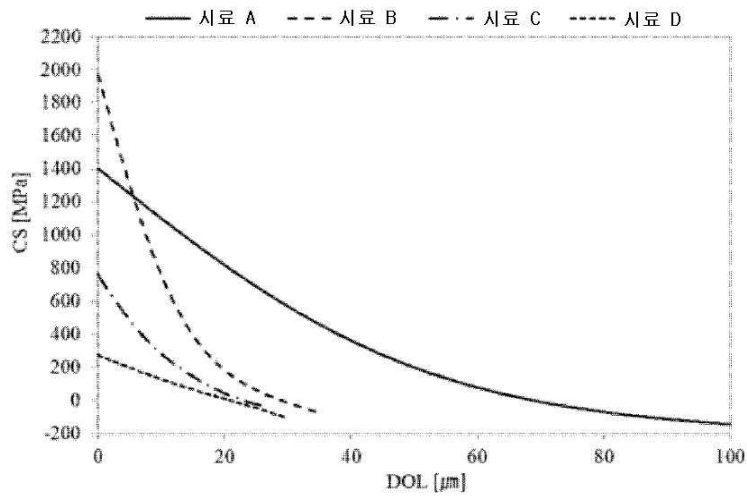
도면1



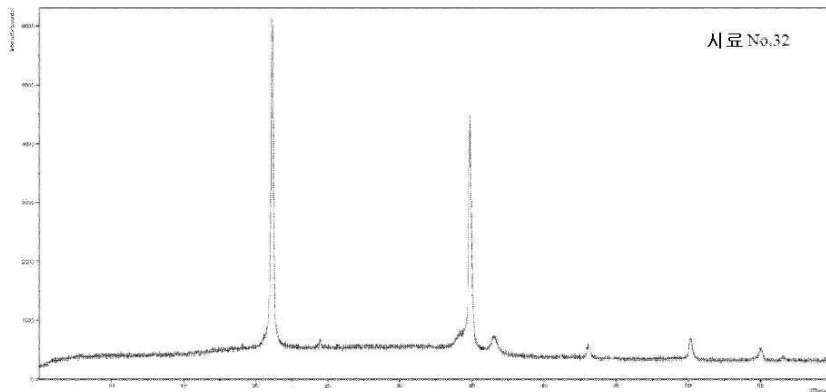
도면2



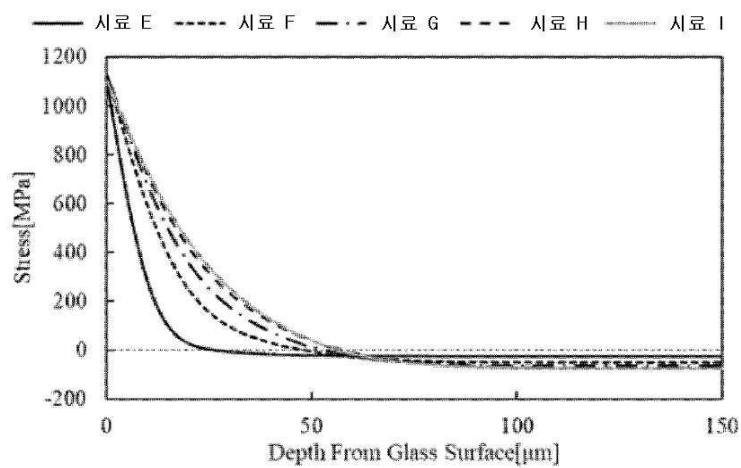
도면3



도면4



도면5



도면6

